

(54) MEMBRANE SEPARATING METHOD FOR OIL-CONTAINING TREATMENT LIQUID

(11) Kokai No. 54-125187 (43) 9.28.1979 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-32949 (22) 3.24.1978  
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) TAKASHI NOUMI(1)  
 (52) JPC: 13(7)D4; 13(7)A21; 91C9  
 (51) Int. Cl<sup>2</sup>. B01D13/00, C02C5/02

**PURPOSE:** To selectively permeation separate oil-free water or oil-immiscible solvent on a mass scale by treating a treating liquid of a specific compsn. contg. a surfactant and oil with a porous membrane made of resin the critical surface tension of which is above a specific value.

**CONSTITUTION:** A porous membrane with an average pore diameter of 0.005~5 μm is made of resin with a critical surface tension on pore surfaces above 35, esp. above 40 dyn/cm or of resin mixt. The resin includes PVA, PVC, etc. On the other hand, an emulsion is provided at least contg. oil, a liquid such as water or solvent to be removed and a surfactant, and having a compsn. represented by the equation. This emulsion is then allowed to permeate through the porous membrane at 35~90, esp. 40~70°C to separate oil-free water or oil-immiscible solvent.

In case of  $0.02 \leq \alpha < 0.5$ ,  $z > 0$  and in case of  $0.5 \leq \alpha \leq 0.8$ ,  $z > 1.78 \times 10^{-3} (\alpha - (0.5 + T/2T_b))$   
 [where  $\alpha = x/x+y$ ,  $x$  is vol. fraction of oil in treating liquid,  $y$  is vol. fraction of liquid in treating liquid other than oil which liquid is to be separated by treatment,  $Z$  is amt. (mol/l<sup>2</sup>) of surfactant,  $T_b$  is b.p. (°C) of liquid to be separated under 1 atm, and  $T$  is temp. ( $90^\circ\text{C} \geq T \geq 35^\circ\text{C}$ ) of treating liquid]

(54) ELECTRODIALYZING METHOD

(11) Kokai No. 54-125188 (43) 9.28.1979 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-32978 (22) 3.24.1978  
 (71) TOKUYAMA SODA K.K. (72) SHIYUNJI MATSUURA(3)  
 (52) JPC: 13(7)D43  
 (51) Int. Cl<sup>2</sup>. B01D13/02

**PURPOSE:** To concentrate or desalt an aq. soln. of an electrolyte without adding any acid and forming scale on a cathode by electrodialyzing the soln. by an ion exchange membrane method using a Ni-plated cathode at a current density above a specific value.

**CONSTITUTION:** Using an electrically conductive cathode substrate such as iron or stainless steel as a cathode and Ni or its alloy as an anode, the substrate is plated with Ni in a Ni bath based on a Ni salt, etc. at a current density of 9~30 A/dm<sup>2</sup>. Using the resulting Ni-plated cathode substrate as a cathode, an aq. soln. of an electrolyte contg. dissolved ions easy to form insol. salts is electrodialyzed in a known electrodialyzer divided into dilution and concn. chambers with cation and anion exchange membranes alternately arranged between cathode and anode chambers. Thus, little scale is deposited on the cathode in electrodialysis and hence operation can be continued over a long term at a low voltage.

(54) PRODUCTION OF NEODYMIUM PENTAPHOSPHATE SINGLE CRYSTAL

(11) Kokai No. 54-125189 (43) 9.28.1979 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-33870 (22) 3.23.1978  
 (71) MATSUSHITA DENKI SANGYO K.K. (72) OSAMU KAMATA(2)  
 (52) JPC: 13(7)D521; 100D0  
 (51) Int. Cl<sup>2</sup>. B01J17/04//H01S3/16

**PURPOSE:** To produce the title single crystal of high performance for laser with good controllability by melting Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Re; La, Y or Lu), LiCO<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, and carrying out crystallization using a formed flux LiPO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by a constant temp. standing method or a slow cooling method.

**CONSTITUTION:** A NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> or (Nd<sub>x</sub>Re<sub>1-x</sub>)P<sub>5</sub>O<sub>14</sub> single crystal (where  $0 < x \leq 1$  and Re; La, Y or Lu) is deposited from a melt of a compsn. Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or (Nd<sub>x</sub>Re<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. At this time, using a compsn. in LiPO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, i.e. LiPO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> excessively added, as a flux, a good NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> single crystal is obtd. which may contain Re. The crystal is deposited at low speed by a constant temp. standing method, resulting in good crystal properties, and crystal growing rate can be controlled quantitatively by a slow cooling method.

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-125189

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 J 17/04 //  
H 01 S 3/16

識別記号 ⑭日本分類  
13(7) D 521  
100 D 0

序内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)9月28日  
6703-4G  
6655-5F  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全4頁)

⑯ネオジウムペンタフォスフェイト単結晶の製造方法

門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑰特 願 昭53-33870

⑯発明者 辻本好伸

⑰出 願 昭53(1978)3月23日

門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑰発明者 鎌田修

⑰出願人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

電器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

同 芹沢皓元

⑰代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

明細書

1. 発明の名称

ネオジウムペンタフォスフェイト単結晶の製造方法

されている現在、通信用光源として、この波長帯のものが重視されている。この光源として、ネオジウム(Nd)の発光を用い、1.0 μm付近及び1.3 μm付近に発振波長を持つネオジウム固体レーザーが有り、このレーザを低しきい値で安定に発振させることが強く要請されている。

2. 特許請求の範囲

出発材料として、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とRe<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(ただしRe:La,Y,Lu),LiCO<sub>3</sub>,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を溶解し、フランクスとして生成されるH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を利用し、一定温度に放置することによって徐々に結晶化させる定温放置法あるいは除去に温度降下させる除去法によって結晶化させることを特徴とするネオジウムペンタフォスフェイト単結晶の製造方法。

特に最近、この点においてネオジウムイオン間の相互作用の極めて少ない結晶母体として、NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>あるいは(Nd<sub>x</sub>Re<sub>1-x</sub>)P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>が提案されている。この結晶の成長方法は從来温度変化に対するリン酸のポリマライズの過程を利用したもののが用いられている。すなわち、実験的には、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の中のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はRe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を溶かし、500°C~800°Cで、一週間程度定温放置しておき、結晶を析出させるものである。この方法に於いては、レーザ用として、結晶性の良いものを得るには、放置温度が500°C前後に限られたものである。

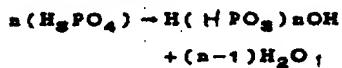
3. 発明の詳細な説明

本発明は(Nd<sub>x</sub>Re<sub>1-x</sub>)P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>(ただし0 < x ≤ 1, Re:La,Y,Lu)の単結晶の成長方法に関し、性能のおくれたレーザ光源用の結晶を創出せ得るものである。

近年、波長1.0 μm~1.3 μm付近に於いて損失1 dB/km以下という通信用光ファイバーが開発

レーザの出力を大きくするためには、比較的大型の結晶が必要とされるがこのような結晶を得る

場合従来の方法は前例が極めて難しい。すなわち、ポリマライスの過程は、



という反応であり、水が抜けさらにOH基にNd<sup>4+</sup>が入ることにより結晶が成長する。したがって、水の蒸発量大きく成長条件が左右され、この水の蒸発量を直接的に結晶成長をコントロールするには極めて難しい。

本発明はこのような突状に鑑み、本発明は適切な溶媒からラックスを用いて成長させる方法を行い、従来に比べ前例性良く、レーザ用として性能のすぐれた單結晶を得たものである。すなわち本発明によるNd<sub>x</sub>P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>あるいは(Nd<sub>x</sub>R<sub>1-x</sub>)P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>の單結晶成長方法は、リン酸のポリマライズの過程を利用する従来の方法と異り、この結晶成長に適切なラックスという観点にもとづくものである。本発明はNd<sub>x</sub>P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>又は(Nd<sub>x</sub>R<sub>1-x</sub>)P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>單結晶をLi<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（あるいは(Nd<sub>x</sub>R<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）より

なる組成の融液より析出させたものであり、従来このような組成より単結晶させた事例はみあたらない。

第1図にLi<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の相図を示す。本相図においても、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub>あるいはNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLiNdP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>の共晶線の存在あるいはその位置など確認されておらない現状で、どのような組成よりたとえばNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が析出するかを推定することはむずかしい。更にNd以外の他の希土類元素を含む系においては相図の検討もなされていない。

本発明は上記相図の中でもLiPO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系内の組成即ち過剰に添加されたLiPO<sub>3</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をラックスとして用いることによって、良好なNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶を得ることを実現したものである。更に本発明ではNd以外の希土類元素をも含む組成のものも単結晶化された。

LiPO<sub>3</sub>は蒸気圧が低くラックスの蒸発による成長組成の変化が少なく、ラックスへの(Nd<sub>x</sub>R<sub>1-x</sub>)P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>の溶解度の制御が容易

である。本発明によるたとえば放置法に於ては、その設定温度に於けるラックスの蒸発量は全量に比べて、その割合は少くなる。故に、ラックスの蒸発による、(Nd<sub>x</sub>R<sub>1-x</sub>)P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>の溶解度の減少の割合が少くなり、結晶析出速度がおそく、結晶性の良いものが得られる。又、本発明における除冷法に於ては、蒸発のみならず温度降下により、溶解度を変化させることにより、結晶成長速度を定量的にコントロールできる。

第1図のa-dの各点は、本発明による結晶成長方法により、結晶性が良く、發光効率が向上した場合の組成であり、この四点で囲まれた範囲外つまり線a-dの上部及び線dの右側の領域においてはLiPO<sub>3</sub>の割合が少くなり、ラックスの蒸発のコントロールが困難となった。また線bcの下側の領域では、LiNdP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>とNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との共晶線に近づき、LiNdP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>の相が析出し易く、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみの析出が困難となった。又、線a-bの左側の領域では、全量に対するNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が少なすぎ、結晶成長量が極端に

減少する結果となった。

第1図のLi<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の相図において、a-d点での組成比はモル比で次の様になっている。

a点 Li<sub>2</sub>O:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 6:1:4.5

b点 Li<sub>2</sub>O:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 6:1:1.5

c点 Li<sub>2</sub>O:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2:1:1.0

d点 Li<sub>2</sub>O:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2:1:4.5

以上の事から、本発明者らの検討によれば点a-dの範囲が適当であると推定できる。

又、本発明において、LiPO<sub>3</sub>を用いた利点として、LiPO<sub>3</sub>とルツボ材料である白金又は金とは、この発明による成長温度範囲に於いては反応する事が少ないとが認められる。したがって本発明ではこれらの物質が不純物として結晶に含まれることを防ぐことができる。

つぎにNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の单結晶を成長させた本発明の方法では第2図に示す前処理を行う。すなわち、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を液体であるH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>（リン酸）に溶解し、150℃数時間放置による水の蒸

発→300°C 24時間放置による $\text{Nd}_2\text{O}_3$ のリン酸への溶解→高温での放置による水分の蒸発という前処理を行う。なお、第2図の全体は本発明における除冷法( $3^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ )により成長させた温度プログラムを示す。

## 実施例 1

定温放置(第1図・点)

組成比(モル比)	温度コントロール
$\text{Li}_2\text{O}:\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$	
3 : 1 : 44	850 °C放置 7日間

## 実施例 2

除冷法(第1図△点)

組成比(モル比)	温度コントロール
$\text{Li}_2\text{O}:\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$	
4 : 1 : 30	950°Cから700°Cへ5°C/hrで除冷

第3図には、これら実施例による結晶の螢光効率を、従来のものと比較して示した。

螢光効率は、Aエレーザの6145Åの発振光を励起光として、1.06μm付近の螢光強度を測定したものである。第3図からもわかる様に、従来の成法によるものに比べて、1割から2割5分程度改善されている。なお、4Pa/2レベルの螢光寿命( $\tau_f$ )は、三種とも

$\tau_f = 120 \mu\text{sec}$ となっており、レーザ遷移に於いて、励起率効率の向上された事を意味している。

なお、以上の実施例では $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ の成長について述べたが、本発明は $(\text{Nd}_x\text{Re}_{1-x})\text{P}_2\text{O}_{14}$  ( $0 < x \leq 1$ , Re: La, Y, Lu)の単結晶を成長させる場合も同様に適用できる。すなわち、この結晶はNd(ネオジウム)の一部をイオン半径が小さいLa(ランタン)又はY(イットリウム)又はLu(ルチシウム)に置換し、Ndの組成比を減少させたもので、大きさを同じとするとレーザの出力は低下するが、ライフトタイムの向上、レーザ発振の値の低下、発振時の熱による結晶の

変化の防止等の利点が發揮される。この結晶は本発明の方法において、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ にさらに $\text{Re}_2\text{CO}_3$ を適当に加え適当な成長条件により良好な $(\text{Nd}_x\text{Re}_{1-x})\text{P}_2\text{O}_{14}$ の単結晶を得ることができる。

以上のようにして、本発明にかかる $(\text{Nd}_x\text{Re}_{1-x})\text{P}_2\text{O}_{14}$  ( $0 < x \leq 1$ , Re: La, Y, Lu)の単結晶成長方法は、出発材料(、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Nd}_2\text{O}_3$ と、 $\text{Re}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ を用い、フラックスとして $\text{LiPO}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ を利用し、一定温度に放置することによって結晶化させた後放置後または隕落させて結晶化させることを特徴したもので、本発明によれば光通信用等のレーザ発振にとって良好なネオジウムベントフォスファイトの単結晶を創出性良く得ることができ、高性能レーザ発振等に大きく寄与するものである。

## 4. 四面の簡単な説明

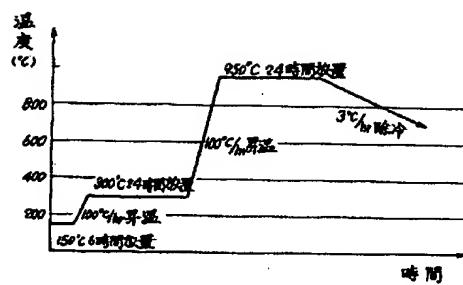
第1図は $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系の相図、第

2図は本発明の一つの実施例における温度プログ

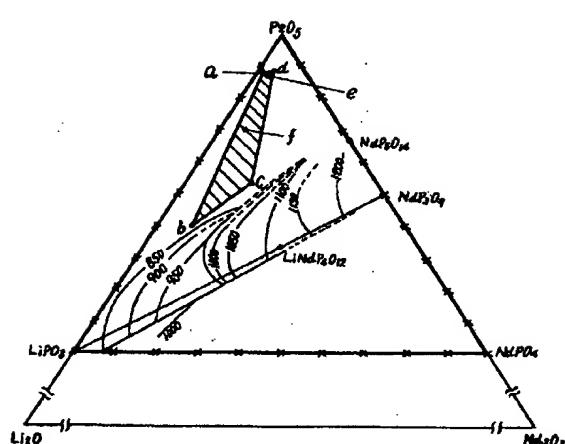
ラムを示す曲線図、第3図は従来と本発明による結晶の螢光特性の比較図である。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男ほか1名

第 2 図



第 1 図



第 3 図

